

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-81807

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月28日

C 08 F 12/08

MJX

7445-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 スチレン系樹脂

⑯ 特 願 昭62-239292

⑰ 出 願 昭62(1987)9月24日

⑱ 発 明 者 佐 藤 文 男

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レヨン株式会社内

⑲ 出 願 人 三菱レヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

スチレン系樹脂

2. 特許請求の範囲

- 1) スチレン30～80重量%とフェニルメタクリレート20～70重量%を共重合させて成るスチレン系樹脂。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は透明性、耐候性、成形性、耐熱性及び低吸湿性に優れたスチレン系樹脂に関するものである。

〔従来の技術〕

従来より透明性の優れた樹脂としてメタクリル樹脂、ポリスチレン樹脂などが知られている。特にメタクリル樹脂は透明性、耐候性に優れ、シート材料として、あるいは成形材料として各方面に広く利用されているが、吸湿性が高いため高温、多湿の条件で使用するとしりが大きく

なったり、光学的性質が低下する場合があった。一方、ポリスチレン樹脂には耐候性、外観などが劣るという欠点を有していた。

これらの問題点の改良を目的としてメタクリレートとスチレン等の共重合体が提案されている(特開昭55-56112号公報、同57-48018号公報、同57-135814号公報)。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これらの共重合体はメタクリル樹脂とポリスチレン樹脂の中間的性質を示すだけで、例えば低吸湿性については十分に満足できる水準には達していないのが現状である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、このような現状に鑑み透明性、耐候性、成形性、耐熱性及び低吸湿性に優れた樹脂を開発すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明はスチレン30～80重量%とフェニルメタクリレート20～70重量%を共

重合させて成るスチレン系樹脂である。

本発明の樹脂の主成分であるスチレンの使用割合は30～80重量%であることが必要であり、30重量%未満では成形性や流動性が劣り、80重量%を超えると耐候性が劣る傾向となる。

また、もう一方の成分であるフェニルメタクリレートは、優れた低吸湿性と耐熱性を維持し、かつ優れた耐候性、光学的性質を付与する成分であり、その使用割合は20～70重量%である。使用割合が20重量%未満では耐候性に劣り、70重量%を超えると流動性が低下する傾向となる。

さらに、本発明の目的の範囲内で共重合可能な他の単量体を共重合させることができる。この場合の共重合割合は20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。共重合可能な他の単量体としてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、メチルアクリレート、ノブチルアクリレート等のアルキル

る。

ラジカル重合開始剤の例としては、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシラウリレート、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等のパーオキサイド類やアゾビスバレンロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサニカルボニトリル、ジメチルバレンロニトリル等のアゾ系開始剤が挙げられる。

本発明の樹脂の製造に際しては、分子量を調節するために連鎖移動剤を用いることができ、*t*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等の通常のアルキルメルカプタンが好適に用いられる。

本発明の樹脂には必要に応じて剥離剤、離型剤、可塑剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、耐候助

アクリレート、酢酸ビニル、アクリロニトリル等が挙げられる。

本発明の樹脂は、成形材料として使用する場合には、一定の分子量を具備することが好ましい。特に、射出成形用材料として使用する場合には、25℃におけるクロロホルム中で測定した固有粘度が0.4～1.0 dl/g、より好ましくは0.5～0.9 dl/gの範囲が望ましいが、キャスト重合法によってシート状物を製造し、そのまま使用する場合は、この分子量以上であってもよい。また、残存単量体量は1.5重量%未満、好ましくは1.0重量%未満が望ましく、これより多いとシルバー状欠陥が出やすく、またその他の物性も低下する。

本発明の樹脂は公知の塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのラジカル重合により製造することができる。ラジカル重合において、高温下ではスチレンは熱ラジカルを発生するため熱重合をするが、ラジカル重合開始剤を用いる方が色調、熱分解性の点で良好な樹脂が得られ

剤、着色剤、帯電防止剤等の添加剤を加えることもできる。また、アクリル系あるいはジエン系グラフトゴムを添加し、耐衝撃性を付与することもできる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、実施例中「部」とあるのは「重量部」を、「%」とあるのは「重量%」をそれぞれ表わす。

なお、実施例中の物性評価は下記の方法に準じて行なった。

(1) 引張強度、伸度

ASTM D 638 に準じた。

(2) 熱変形温度 (HDT) (℃)

ASTM D 648 に準じた。

(3) 全光線透過率、曇価

ASTM D 1003 に準じた。

(4) メルトインデックス

ASTM D 1238 に準じた。

230℃、荷重 3.8 kg

(5) 組成分析

赤外分光光度、酸価測定等より求めた。

(6) 耐候性

加速暴露試験 1100 時間、スガ(株)製耐候試験機で温度 63℃、カーボンアーク灯、1 時間当り 12 分降雨の条件で実施した。

(7) 吸水性

23℃水中浸漬で飽和吸水率を測定した。

実施例 1

完全混合槽型耐圧の 20ℓ 反応槽の出口に小型 2 軸押出機型脱揮装置を接続して下記の通り連続塊状重合を実施した。

スチレン 75 部、フェニルメタクリレート 20 部及びエチルベンゼン 5 部から成る単量体混合物に、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 0.0005 部、tert-ドデシルメルカプタン 0.05 部を添加して注入原料を調整した。反応槽の温度を 130℃に維持し、平均滞留時間 4 時間半となるようにして 16 時間運転し、重合体のサンプリング

を実施した。重合体濃度は約 55% であり、250℃、10 mm Hg abs. の条件で脱気、賦形しペレットを得た。

重合体の赤外線分光光度計による組成分析の結果、スチレン単位 68%、フェニルメタクリレート単位 32% であった。また、得られた重合体の物性評価結果を第 1 表に示す。

実施例 2

注入原料を下記の通りとした以外は実施例 1 と同様に実験を行なった。結果を第 1 表に示す。なお、得られた重合体の組成はスチレン単位 30%、フェニルメタクリレート単位 70% であった。

スチレン	30	部
フェニルメタクリレート	65	部
エチルベンゼン	5	部
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	0.001	部
tert-ドデシルメルカプタン	0.15	部

第 1 表

	実施例 1	実施例 2
引張強度 (kg/cm ²)	620	644
引張伸度 (%)	3.8	3.5
HDT (℃)	98	101
全光線透過率 (%)	91	92
酸価 (%)	2	1.5
メルトインデックス (g/10分)	35	20
吸水率 (%)	0.4	0.4

実施例 3 ~ 5

内容積 50ℓ の耐圧重合釜に純水 28 kg、分散剤としてメチルメタクリレートと 2-スルホエチルメタクリレートのナトリウム塩からなる共重合体 3 g および硫酸ナトリウム 90 g、さらに第 2 表に示す注入原料を 14 kg 仕込み、200 rpm で攪拌し実質的に酸索を取りのぞき、80℃に加熱しピーク温度が現れるまで懸濁重合を行なった。その後、冷却、水洗、脱水、乾

燥しビーズ状重合体を得た。

得られた重合体 100 部に対し、第 2 表に示す添加剤を加え、小型 2 軸押出機を用い 230℃で賦形しペレット化した。得られたペレットを用いて各種試片を成形し物性評価を行なった。結果を第 2 表に併記する。

なお、実施例 4 については以下の条件によりペレットよりディスクを成形し、成形性も評価した。40 mmφ の単軸押出機を用いてシリンダー温度 190℃、スクリーン回転数 80 rpm で押出しビスケットを作成し、直ちに 175℃に設定されたスタンパーに挟み、75 kg/cm² の圧力で 20 秒間圧縮成形した後、30 秒間で 70℃まで冷却して厚さ 1.2 mm、直径 130 mm のディスクを製造した。成形性はこのサイクルを 20 回繰り返し欠陥の発生の有無を調べた。

第 2 表

	実施例 3	実施例 4	実施例 5
注入原料			
スチレン	35	45	70
フェニルメタクリレート	65	50	30
メチルアクリレート	—	5	—
アソビスイソブチロニトリル	0.3	0.3	0.5
tert-ブチルメルカプタン	0.1	0.2	0.05
添加剤			
セチノール	0.2	0.5	0.2
サノール LS-770 *1)	0.05	—	0.05
mark LA-31 *2)	0.3	—	0.3
mark LA-57 *3)	0.3	—	0.3
引張強度 (kg/cm ²)	584	520	615
引張伸度 (%)	3.0	2.6	3.8
HDT (°C)	97	93	99
全光線透過率 (%)	91	92	92
曇 価 (%)	2.0	1.5	1.5
メルトインデックス (g/10分)	31	65	20
吸水率 (%)	0.4	0.4	0.4
耐候性	外観変化なし	—	外観変化なし
成形性	—	欠陥なし 成形性良好	—

*1) 三共(株)製品

*2), *3) いずれもアデカアールガス(株)製品

比較例 1

重合体としてポリスチレンを用い、実施例 3 の添加剤を加え、実施例 3 と同様に耐候性を評価したところ、着色と表面にブリード物が認められた。

〔発明の効果〕

本発明のスチレン系樹脂は、透明性、耐候性、成形性に優れ、かつ吸湿による寸法の変化、製品のそりが改善されているため、シートあるいは成形材料として種々の光学機器、たとえばオーディオディスク、ビデオディスク、コンピューター用情報ディスク等の情報記録媒体用基盤、プラスチックレンズ、プリズム等に好適に使用することができ、工業上優れた効果を奏する。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉 澤 敏 夫